

Fig. 2. Packing diagram viewed down a^* (H atoms omitted).

1.415 (3) Å], whereas the corresponding lengths in the axial isomer are 1.405 and 1.433 Å. The shortening of the C(2)—O(1) bond (which becomes a partial double bond in the transition state for C—O cleavage) is not significant in this latter compound, but the C(2)—O(10)

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3837–3840

[1,1-Bis(1-phenylethylidenoxy)ethyl]benzol

VON ALFRED GIEREN UND VIKTOR LAMM

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforchung I, 8033 Martinsried bei München, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 26. Juni 1978; angenommen am 12. September 1978)

Abstract. $C_{24}H_{24}N_2O_2$, $M_r = 372.5$, monoclinic, $B2$, $a = 20.253$ (3), $b = 12.981$ (2), $c = 8.253$ (5) Å, $\gamma = 104.90$ (4)°, $V = 2096.8$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.180$, $D_m = 1.188$ Mg m⁻³. The structure analysis was carried out with a crystal twinned on (100). It is shown that one of the products of the transition-metal-catalyzed self-condensation of benzophenone oxime is an acetal of acetophenone with acetophenone oxime.

Einleitung. Kürzlich wurde über die Struktur eines Produktes der übergangsmetallkatalysierten Selbstkondensation von *syn*-Benzaldoxim berichtet (Gieren &

bond is clearly lengthened. We are now examining related compounds with better leaving groups, where larger differences are to be expected.

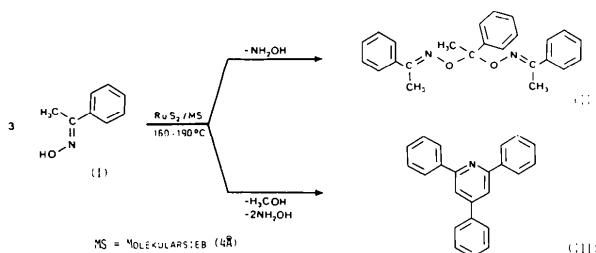
We thank the MRC for financial support, the NERC for provision of the diffractometer and the Department of Mineralogy and Petrology, University of Cambridge for diffractometer time. The figures were drawn with *PLUTO* written by Dr W. D. S. Motherwell; all other crystallographic programs were written by Professor G. M. Sheldrick.

References

- CHANDRASEKHAR, S. & KIRBY, A. J. (1978). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 171–172.
 DE TITTA, G. T., EDMONDS, J. W., LANGS, D. A. & HAUPTMAN, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 472–479.
 GORENSTEIN, D. G. & KAR, D. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 672–677.
 JONES, P. G., KENNARD, O., CHANDRASEKHAR, S. & KIRBY, A. J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2947–2949.
 JONES, P. G., KENNARD, O., KIRBY, A. J. & OSBORNE, R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2923–2925.
 JONES, P. G., KENNARD, O., KIRBY, A. J., OSBORNE, R. & MALIK, K. M. A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2925–2927.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
 ROBERTS, P. J., PETERSEN, R. C., SHELDRIK, G. M., ISAACS, N. W. & KENNARD, O. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1978–1984.

Dederer, 1977; Gieren, Dederer, Ugi & Stüber, 1977). In einer analogen Reaktion setzte Stüber (1977) anstelle von *syn*-Benzaldoxim Acetophenoxim (I) um. Zwei der bei der Reaktion erhaltenen Produkte (II, III) haben wir untersucht. Im Gegensatz zu den ursprünglichen Strukturvorstellungen (Stüber, 1977) konnten wir eines dieser Produkte (II) über eine Einkristallröntgenstrukturanalyse als [1,1-Bis(1-phenylethylidenoxy)ethyl]benzol ($C_{24}H_{24}N_2O_2$), d.h. als ein Acetal von Acetophenon mit Acetophenoxim identifizieren. In dem Produkt (II) wiesen wir über ein ¹H-NMR-Spektrum als Verunreinigung

noch Acetophenon nach. Das Produkt (III) haben wir über MS-, UV-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektren sowie durch Elementaranalyse (C,H,N) und seinen Schmelzpunkt (407–410 K) als 2,4,6-Triphenylpyridin ($\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}$) (III) charakterisiert. Ausserdem wurde die Identität von (III) mit 2,4,6-Triphenylpyridin durch Vergleich mit einer authentischen Substanzprobe nachgewiesen, und zwar durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-Kernresonanzspektren}$, den Mischschmelzpunkt und Einkristallröntgenaufnahmen von Kristallen beider Proben. 2,4,6-Triphenylpyridin (III) kristallisiert aus Methanol in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ oder $Pn2_1a$ mit $Z = 4$, $D_x = 1,218$, $D_m = 1,213 \text{ Mg m}^{-3}$; $a = 7,52 (2)$, $b = 11,33 (3)$, $c = 19,67 (3) \text{ \AA}$, $V = 1675,9 \text{ \AA}^3$, $M_r = 307,4$. (II) und (III) entstehen im Sinne der angegebenen Bruttogleichungen über eine Kondensation von drei Molekülen von (I) einmal unter Abspaltung von NH_2OH , zum anderen unter Abspaltung von CH_3OH und NH_2OH . Präparative Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus sind in Arbeit.



(II) kristallisiert aus *n*-Hexan als Lösungsmittel in Form von Zwillingen, deren Verwachsungsebene parallel (100) orientiert ist. Da wir auch aus anderen Lösungsmitteln nur verzwilligte Kristalle erhielten, haben wir die Strukturanalyse mit einem verzwilligten Kristall der Dimensionen $0,20 \times 0,31 \times 0,64 \text{ mm}$ durchgeführt.

Auf einem lochstreifengesteuerten Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens wurden mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) 1844 unabhängige Reflexe {5-Wert-Messung ['five point measurement' (Hoppe, 1969)], $\theta/2\theta$ -Abtastung} bis zu einem maximalen θ -Winkel von 70° vermessen. 476 Reflexe waren unbeobachtet ($I \leq 2\sigma_F$, $F_o = 4\sigma_F$). Die Zwillingbildung führt dazu, dass Reflexe beider Zwillingsteile mit $k = 5n$ übereinanderfallen. Alle übrigen Reflexe der beiden Zwillingspartner sind separierbar. Die Intensität der koinzidierenden Reflexe wurde aus den Originalmessungen nach einem von Lonsdale, Milledge & Pant (1965) angegebenen Verfahren berechnet. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des zitierten Verfahrens ist, dass die Volumina der beiden Zwillingsteile nicht gleich gross sind. Bei dem zur Messung verwendeten Zwillingkristall liess sich über die Intensitäten gleichindizierter, nicht koinzidierender Reflexe beider Zwillingsteile ein Volumenverhältnis von 1,65:1 ermitteln.

Die Raumgruppe $B2$ wurde gegenüber den Alternativraumgruppen Bm und $B2/m$ über eine Patterson-Synthese und das Ergebnis der Strukturanalyse festgelegt. Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Verwendung des *XCS*D-Programmsystems von Sheldrick & Oeser (1978) an einem ECLIPSE S/200 Kleinrechner. Die übrigen Computerrechnungen wurden im wesentlichen an einer IBM 360/91-Anlage unter Verwendung einer modifizierten Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des *XRAY 67* Programmsystems (Stewart, 1967) ausgeführt. Die Atomformfaktoren für C, N und O wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Die Atomformfaktoren für H stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (einheitliche Bewichtung) lieferte unter Einbeziehung der H-Atome einen R -Wert ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$) von 0,064 für die beobachteten Reflexe. In den letzten Verfeinerungszyklen wurden bei 9 H-Atomen nur noch deren isotrope Temperaturfaktoren verfeinert und die Ortskoordinaten festgehalten. Diese waren zum Teil mit den übrigen H-Atomen einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen, zum anderen Teil berechnet. Eine abschliessende Differenz-Fourier-Synthese zeigte, dass die H-Atome der Methylgruppen C(4) und C(12) fehlgeordnet sind. Die nicht beobachteten Reflexe wurden bei der Verfeinerung nur dann zur Berechnung der Parameterverschiebungen verwendet, wenn $|F_o| < |F_c|$ war. In den abschliessenden Verfeinerungsschritten wurden 32 Reflexe mit $|\Delta F| = ||F_o| - |F_c|| > 4$ nicht mehr zu ihrer Berechnung herangezogen. In Tabelle 1 sind die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome zusammengefasst.*

Diskussion. Die Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur von (II). Die beiden Acetophenonoximfragmente werden über eine lokale zweizählige Drehachse durch C(1), die der Winkelhalbierenden des Winkels O(1)–C(1)–O(2) entspricht, ineinander übergeführt. Die Oximgruppierungen [O(1), N(1), C(3), C(4), C(5) bzw. O(2), N(2), C(11), C(12), C(13)] sind, abgesehen von geringen Abweichungen, jeweils einschliesslich C(1) eben, nur die Phenylringe sind gegenüber diesen Bezugsebenen um $ca 28^\circ$ um die Bindungen C(3)–C(5) bzw. C(11)–C(13) leicht verdreht. Diese Bezugsebenen bilden einen Winkel von 74° . Die Konfiguration an den C=N-Doppelbindungen mit CH_3 und O *cis* entspricht

* Die Liste der Strukturdaten, Tabellen mit den anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, den Ortskoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, mit allen Bindungsabständen und -winkeln sowie ausgewählten Torsionswinkeln wurden bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33896: 14 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

derjenigen, die für das Ausgangsoxim angenommen wird (Fieser & Fieser, 1965). Man kann daher die hier vorliegende Konfiguration an den C=N-Doppelbindungen als indirekten Beweis für die Konfiguration des Acetophenoxims ansehen. Die Bindungsabstände liegen im Bereich der Erwartungswerte. Die relativ kleinen Winkel an den sp^2 -hybridisierten N-Atomen von im Mittel 111° sind charakteristisch für Oxime (Gieren & Dederer, 1977) und können auf die

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle)*

	x	y	z
C(1)	0,1118 (10)	0,2611 (16)	0,4826 (31)
C(2)	0,0818 (17)	0,3033 (23)	0,6287 (37)
C(3)	0,1243 (12)	0,0270 (18)	0,6734 (30)
C(4)	0,0966 (23)	-0,0567 (23)	0,5479 (36)
C(5)	0,1456 (10)	-0,0031 (16)	0,8328 (29)
C(6)	0,1435 (13)	0,0586 (19)	0,9683 (32)
C(7)	0,1668 (13)	0,0347 (21)	1,1179 (33)
C(8)	0,1908 (13)	-0,0564 (20)	1,1352 (36)
C(9)	0,1923 (14)	-0,1187 (22)	1,0030 (39)
C(10)	0,1699 (14)	-0,0945 (19)	0,8524 (33)
C(11)	0,2714 (10)	0,3652 (17)	0,3115 (33)
C(12)	0,3030 (20)	0,4476 (32)	0,4321 (48)
C(13)	0,3042 (11)	0,3510 (17)	0,1549 (36)
C(14)	0,2654 (14)	0,3117 (20)	0,0207 (38)
C(15)	0,2947 (21)	0,2961 (29)	-0,1261 (47)
C(16)	0,3622 (24)	0,3198 (26)	-0,1416 (58)
C(17)	0,4031 (20)	0,3579 (31)	-0,0127 (68)
C(18)	0,3756 (14)	0,3773 (22)	0,1404 (53)
C(19)	0,0742 (10)	0,2702 (17)	0,3287 (29)
C(20)	0,0797 (14)	0,3734 (22)	0,2688 (38)
C(21)	0,0449 (16)	0,3866 (33)	0,1287 (46)
C(22)	0,0045 (17)	0,3019 (35)	0,0477 (43)
C(23)	-0,0014 (14)	0,1991 (27)	0,1068 (36)
C(24)	0,0331 (12)	0,1849 (23)	0,2465 (32)
O(1)	0,1076 (7)	0,1491 (10)	0,4978 (21)
O(2)	0,1810 (7)	0,3216 (11)	0,4785 (22)
N(1)	0,1315 (9)	0,1285 (14)	0,6532 (24)
N(2)	0,2111 (8)	0,3023 (13)	0,3308 (26)

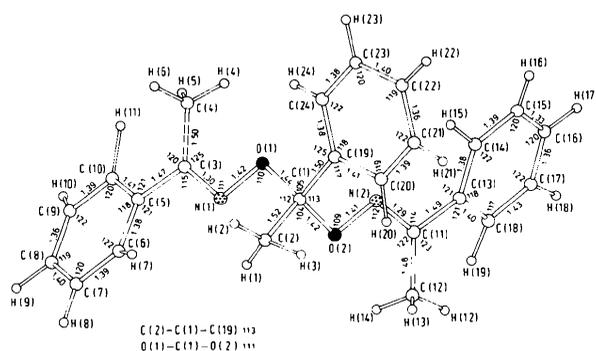


Fig. 1. Molekülstruktur von [1,1-Bis(1-phenylethylidenoxy)ethyl]benzol (II). Es sind alle Bindungsabstände und -winkel angegeben, die durch Nichtwasserstoffatome definiert werden. Die Standardabweichungen variieren bei den Bindungsabständen von 0,02 bis 0,07 Å, diejenigen der Winkel liegen im Bereich von 2 bis 4°.

Abstossung des freien Elektronenpaares am Stickstoff gegenüber der Bindungselektronendichte der von ihm ausgehenden Bindungen zurückgeführt werden (Gillespie & Nyholm, 1957).

In der Kristallstruktur (Fig. 2) bilden die Moleküle über die Gittertranslation in c -Richtung Stapel, die Winkelprofilen ähneln. Jeweils zwei Stapel greifen ineinander. Diese verzahnten Winkelprofile lassen sich als eine Einheit beschreiben, die sich je nach Betrachtungsweise zu Schichten parallel (100) bzw. (010) anordnet. Diese Art der Packung könnte auch die

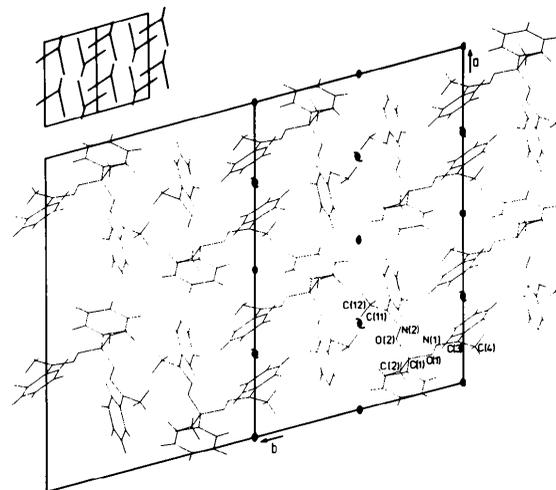


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur von (II) auf die Ebene (001). Es sind zwei Elementarzellen gezeichnet. In der linken oberen Ecke ist die Packung schematisch dargestellt.

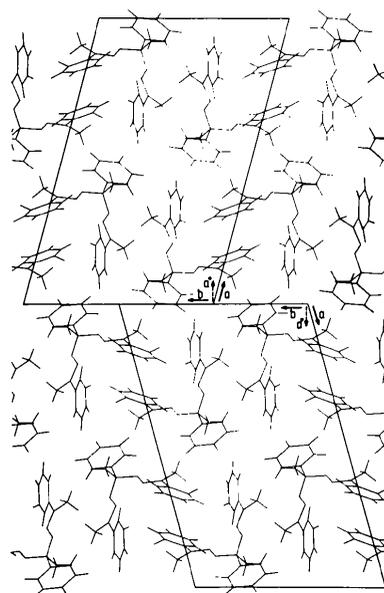


Fig. 3. Mögliche Struktur eines Zwillingskristalls von (II) mit (100) als Verwachsungsebene.

ausgeprägte Neigung der Substanz zur Zwillingbildung erklären. Spiegelt man die Struktur, wie in Fig. 3 geschehen, an der (100)-Ebene und translatiert um $b/2$, dann bleiben an den Grenzflächen der Zwillingpartner nur noch die Schichten parallel (100) erhalten. Die Kontaktabstände zwischen diesen Schichten an den Grenzflächen sind hier nur unwesentlich verschieden von denjenigen zwischen analogen Schichten im unverzwilligten Kristall. Sie sind nur in wenigen Fällen 0,2 bis 0,3 Å kürzer. Es tritt innerhalb einer Translationsperiode in b jeder Kontaktabstand doppelt auf, im unverzwilligten Kristall symmetriebedingt und an der Grenzfläche zwischen zwei Zwillingspartnern verursacht durch eine exakte $b/2$ -Translation. Bei einer von $b/2$ verschiedenen Translation würde einer der äquivalenten Kontaktabstände grösser, der andere kleiner, was für die gewählte Translation spricht. Aus den angeführten Kriterien kann man schliessen, dass die Packungsdichte durch die Zwillingbildung an der Grenzfläche kaum geändert wird.

Wir danken der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Ludwigshafen für die Benutzungsmöglichkeit eines ECLIPSE-S/200-Rechners. Herrn Professor I. Ugi und Herrn Dr S. Stüber danken wir für die Überlassung von

Substanzproben, Herrn Professor R. Neidlein für die Synthese einer Vergleichssubstanz.

Literatur

- FIESER, L. F. & FIESER, M. (1965). *Organische Chemie*, S. 519. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie.
- GIEREN, A. & DEDERER, B. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3296–3303.
- GIEREN, A., DEDERER, B., UGI, I. & STÜBER, S. (1977). *Tetrahedron Lett.* S. 1507–1510.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Q. Rev. Chem. Soc.* 11, 339–380.
- HOPPE, W. (1969). *Acta Cryst.* A25, 67–76.
- HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*, Herausgeber F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, Tabelle 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
- LONSDALE, K., MILLEDGE, H. J. & PANT, L. M. (1965). *Acta Cryst.* 19, 827–840.
- SHELDRIK, G. M. & OESER, E. (1978). In Vorbereitung.
- STEWART, J. M. (1967). XRAY 67 System. Tech. Rep. TR-67-58. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.
- STÜBER, S. (1977). Dissertation, TU München.

Acta Cryst. (1978). B34, 3840–3842

8-Benzoyl-5-ethoxy-1-naphthol

BY B. DEPPISCH AND G. D. NIGAM*

Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe (TH), D-7500 Karlsruhe, Federal Republic of Germany

AND E. BERNHARD AND R. NEIDLEIN

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität, D-6900 Heidelberg, Federal Republic of Germany

(Received 10 July 1978; accepted 13 September 1978)

Abstract. $C_{19}H_{16}O_3$, orthorhombic, $Pbc2_1$, $a = 10.488$ (9), $b = 17.815$ (13), $c = 7.944$ (6) Å, $Z = 4$, $D_m = 1.29$, $D_x = 1.30$ Mg m $^{-3}$. The structure was solved by direct methods and refined by the full-matrix least-squares technique to an R value of 0.042 ($R_w = 0.043$, $w = 1$) for 1130 reflections with $\sin \theta/\lambda \leq 0.56$ Å $^{-1}$. The molecules form intermolecular hydrogen bonds.

Introduction. The title compound was obtained by the reaction of 2-phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]furan-5-one

with acid in ethanol. This reaction was of interest in the investigation of heterocyclic 12- π - and 14- π -systems. The structure determination was undertaken to find out the molecular constitution and the hydrogen-bonding scheme.

Dark-brown needle-shaped crystals were obtained by recrystallization of the compound from an acetone-water solution. A single crystal of approximate dimensions 0.26 × 0.20 × 0.18 mm ($\mu = 0.70$ mm $^{-1}$ for Cu $K\alpha$) was used. Systematic absences were $0kl$ for k odd and $h0l$ for l odd. Of the space groups $Pbcm$ and $Pbc2_1$, the latter was chosen on the basis of the statistical distribution of the E values and from packing considerations. This assumption was verified by the final results.

* On leave from Indian Institute of Technology, Kharagpur-721302, WB, India.